Ueber die Additionsprodukte

des

Chinolin's mit Halogenalkylen

und die

aus ihnen entstehenden Basen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

FRANZ TOSSE

AUS BUER IN WESTFALEN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMNAN.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0201

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Für die Halogenalkyladditions-Verbindungen der tertiären Basen galt bis zur jüngsten Zeit die Ansicht, dass dieselben durch Kalilauge in keiner Weise verändert würden.

Erst die Untersuchungen des Herrn Professor Claus, welche derselbe mit mehreren seiner Schüler über diesen Gegenstand im hiesigen Universitäts-Laboratorium zu Ende führte, ergaben für das Verhalten einiger dieser Körper neue, von der obigen Annahme abweichende Ergebnisse.

Während die quaternären Ammoniumhalogenüre der Fettreihe sich gegen Kalilauge in der That völlig indifferent verhalten, werden quaternäre Verbindungen, in denen neben drei fetten Resten ein aromatischer Rest enthalten ist, beim Kochen mit Kalilauge in der Weise verändert, dass ein fettes Halogenalkyl abgespalten wird und eine tertiäre Base mit zwei fetten und einem aromatischen Radikal entsteht.

Halogenalkyladditionsprodukte der Chinaalkaloide [1]) hingegen liefern bei der Einwirkung von Kalilauge unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Wanderung des addirten Alkyles vom Stickstoff zum Kohlenstoff neue tertiäre Basen, deren halogenwasserstoffsaure Salze von den ursprünglichen, quaternären Verbindungen der Erwartung entsprechend verschieden sind.

Bezüglich der Annahme, dass in den Chinaalkaloiden die Existenz eines Pyridinkern's neben einem Chinolin-

[1]) Berichte d. deutsch. chemisch. Gesellsch. XIII, 2286, 2290. XIV, 76, 1921.

rest wahrscheinlich ist, war im Anschluss an das eben erwähnte Verhalten der Additionsverbindungen der Chinabasen in den Halogenalkyladditionsprodukten des Chinolin's ein willkommenes Mittel geboten, das Verhalten dieser Basen in der angegebenen Richtung zu verfolgen.

Zu gedachtem Zwecke stellten Prof. Claus und P. Himmelmann zunächst das Chinolinbenzylchlorid dar und begannen mit diesem Körper ihre Untersuchungen, deren Resultate Himmelmann in seiner Dissertation[1]) wie folgt, zusammenfasst:

„Schliesst sich also das Chinolin in Betreff der Zer-
„setzbarkeit seiner Halogenalkylverbindungen im All-
„gemeinen den Chinaalkaloiden an, insofern als durch
„Kali Alkylchinolin gebildet und Halogenwasserstoff
„abgespalten wird, so unterscheidet es sich von den
„Chinaalkaloiden auf der anderen Seite aber sehr
„wesentlich dadurch, dass 1) durch Einwirkung von
„feuchtem Silberoxyd auf die Halogenalkyladditions-
„produkte keine quaternären Ammoniumoxydhydrat-
„verbindungen, die in Wasser löslich sind, entstehen,
„sondern in Aether lösliche Basen, deren halogen-
„wasserstoffsaure Salze mit den direkten Halogenalkyl-
„additionsprodukten identisch sind, 2) die durch Kali
„aus den direkten Halogenalkyladditionsprodukten ge-
„fällten Basen mit Salzsäure Salze liefern, welche mit
„den ursprünglichen Verbindungen nicht isomer, son-
„dern identisch sind.“

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus unternahm ich die weitere Ausführung der Arbeit.

[1]) Beiträge zur Kenntniss des Chinolin's, Freiburg 1881.

Zu Beginn meiner Untersuchungen, für die ich ein anderes Additionsprodukt des Chinolin's, ein Chinolinamylbromid dargestellt habe, beschäftigte mich das Verhalten dieses Körpers gegen Silberoxyd. Ich erhielt beim Zerreiben einer mässig concentrirten Lösung von Chinolinamylbromid mit feuchtem Silberoxyd ein stark alkalisch reagirendes Filtrat, das sich bald trübte. Himmelmann, der diesen Versuch mit Chinolinbenzylchlorid stets in concentrirtester Lösung vorgenommen, hatte hierbei ein harziges, aus Base und Silberoxyd bestehendes Gemisch erhalten (dem er mit Aether die entstandene Base entzog), in Folge dessen aber die Löslichkeit der Base in Wasser, sowie die alkalische Reaktion der Lösung übersehen.

Im Begriffe, diese Thatsache eingehender zu prüfen, veröffentlichte La Coste[1]) eine Abhandlung, welche die Einwirkung von feuchtem Silberoxyd und Aetzkali auf ein Monobromchinolinmethyljodid zum Gegenstande hatte.

La Coste hatte bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd daraus eine in Wasser lösliche Base von stark alkalischer Reaktion erhalten, deren wässrige Lösung sehr bald eine bei weiterer Concentration der Flüssigkeit verschwindende Trübung zeigte und schliesslich nadelförmige Krystalle ausschied. Dieselben Krystalle erhielt La Coste aus den durch Mischen concentrirter Lösungen von Monobromchinolinmethyljodid und Aetzkali entstehenden, flockigen Fällungen beim Umkrystallisiren aus Alkohol.

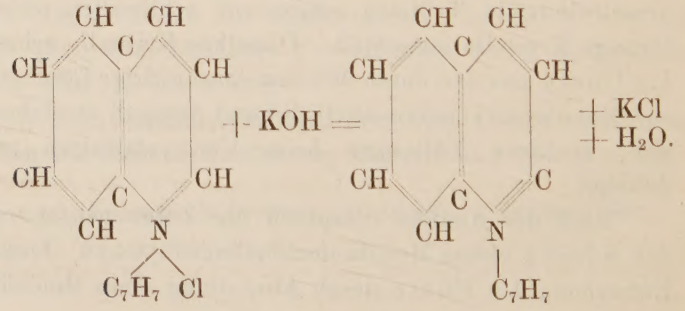
Nach der Analyse entsprach die Zusammensetzung des Körpers einem Monobromchinolinmethyloxyd, dessen Entstehung La Coste durch Abspaltung eines Moleküls

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XV, 186.

H_2O in wässriger Lösung (!) aus einem durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl gebildeten Ammoniumhydroxyde erklärte. Diese Verbindung hatte La Coste ferner aus verdünnter Salzsäure unverändert krystallisirt erhalten und dieses Verfahren sogar als Reinigungsmethode benutzt, da die Salzsäure nur die färbenden Verunreinigungen gelöst hielte.

Diese höchst frappanten, den bisherigen chemischen Erfahrungen geradewegs wiedersprechenden Auffassungen bestimmten Herrn Prof. Claus, sein Bedenken gegen die von La Coste gegebene Interpretation auszusprechen[1]) und gestützt auf die bisher im hiesigen Laboratorium angestellten Versuche für die Constitution und Entstehung der erwähnten Basen mit Vorbehalt eine Hypothese aufzustellen, welche das eigenthümliche Verhalten derselben in willkommener Weise erklärt:

Hiernach verliefe nämlich die Einwirkung z. B. von Kalilauge auf Chinolinbenzylchlorid unter Bildung von Wasser und Chlorkalium und unter Entstehung einer sauerstofffreien Base, deren gegebene Constitution und Struktur den befremdlichen Eigenschaften dieser Körper eher begegnete. Folgende Schemata mögen den angedeuteten Verlauf des Processes nach Auffassung von Herrn Prof. Claus veranschaulichen:



[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XV, 475.

Die von La Coste erhaltene Verbindung, das Monobromchinolinmethyloxyd hielt Herr Prof. Claus namentlich in Anbetracht der schnellen Veränderung der Basen an atmosphärischer Luft für ein Oxydationsprodukt!

Geleitet von diesen theoretischen Voraussetzungen unternahm ich das weitere Studium dieser Körper. Zunächst jedoch beschäftigte mich noch die Addition verschiedener Halogenalkyle zum Chinolin, sowie das Verhalten der erhaltenen Derivate gegen Silbersalze.

Zu den vorliegenden Untersuchungen verwendete ich ausschliesslich ein bei 230—235° C. siedendes Chinolin. Zur Darstellung desselben wählte ich das von Skraup mitgetheilte synthetische Verfahren, führte jedoch die einzelnen Reaktionen in grösserem Massstabe aus, indem ich in einem reichlich zehn Liter fassenden Kolben die zehnfachen Mengen der gegebenen Vorschrift (240 Grm. Nitrobenzol — 360 Grm. Anilin — 120 Grm. conc. Glycerin und 1000 Grm. conc. Schwefelsäure) der Einwirkung unterwarf. Durch vorsichtiges Erhitzen gelingt es leicht, einem Substanzverlust beim Eintritt der stürmisch verlaufenden Reaktion vorzubeugen.

Dass es nicht rathsam sei, Chinolin von niedrigerem, als dem oben angegebenen Siedepunkte zu verwenden, lehrte mich die Feststellung folgender Thatsachen:

Herr Lassberg hatte im hiesigen Universitäts-Laboratorium bei Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Chinolin einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper erhalten, den er für ein Dinitrophenylchinolin hielt. Die Analysen stimmten jedoch mit der erwarteten Constitution nicht überein und da Herr Lassberg die Untersuchung dieses Körpers nicht erledigt hatte, so veranlasste Herr Prof. Claus mich zu folgenden Versuchen:

Chinolin (2 Mol.) vom Siedepunkte 227—229° C. erhitzte ich mit selbstbereitetem, reinem Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) vom Schmelz-

punkt 53° C. unter Zusatz von Alkohol einige Stunden hindurch im Wasserbade. Die Lösung nahm eine schwach röthliche Färbung an und wurde zur Krystallisation gestellt; nach einigen Tagen hatte die Flüssigkeit amorphe, gelbe Krusten abgeschieden, die mit einzelnen rothen Nadeln bedeckt waren. Letztere wurden abgehoben, umkrystallisirt und rein vom Schmelzpunkt 154—155° C. erhalten. Die gelben Krusten, zerrieben, abgepresst und aus Eisessig krystallisirt, erwiesen sich als unverändertes Dinitrochlorbenzol vom Schmelzpunkt 53° C. Da mehrfache Abänderung der Versuchsbedingungen, Erhitzen im geschlossenen Rohre mit und ohne Alkohol bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 300° C. kein anderes Resultat ergab, und bei einem mit Chinolin vom Siedepunkte 232—35° C. auf dem Wasserbade ausgeführten Versuche die rothen Nadeln auch nicht spurenweise erhalten wurden, so unterlag es keinem Zweifel, dass die Entstehung des in seinen physikalischen Eigenschaften dem Dinitrophenylanilin völlig entsprechenden Körpers auf einen Anilingehalt des Chinolin's zurückzuführen sei. Dinitrochlorbenzol bietet hiernach ein bequemes Mittel einerseits zur Nachweisung von Anilin im Chinolin — da schon beim Erhitzen im Reagenzrohr über der Flamme anilinhaltiges Chinolin mit Dinitrochlorbenzol alsbald die charakteristischen Nadeln entstehen lässt — andererseits zur Entfernung der letzten Spuren Anilin aus einem damit verunreinigten Produkte.

Um die Widerstandsfähigkeit des Chinolin's gegen Phosphorpentachlorid zu prüfen, erhitzte ich acht Tage hindurch Chinolin und Phosphorpentachlorid (gleiche Moleküle) in wasserfreier Chloroformlösung unter dem Rückflusskühler bei der Siedetemperatur des Chloroform's.

Im Anfange war ein Auftreten von Salzsäuredämpfen nicht bemerkbar. Bei der Flüchtigkeit des Phosphorpentachlorid's, das nahezu vollständig in Lösung gegangen war, konnte, zumal die Operation im Freien vorgenommen wurde, nach längerer Dauer eine schwache Salzsäureentwicklung nicht befremden, trotzdem Kolben und Kühler sorgfältig getrocknet waren.

Der Kolbeninhalt, der nunmehr bräunlich gefärbt erschien, wurde mit Wasser zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung reagirte stark sauer: Im Scheidetrichter getrennt, wurde dieselbe zur Syrupsdicke eingedampft und eine Probe derselben mit Barytwasser neutralisirt bezw. übersättigt; es entstand eine weisse Fällung und deutlich wahrnehmbarer Chinolingeruch.

Das Filtrat, auf Platinblech geglüht, hinterliess, ohne sich zu schwärzen, einen weissen Rückstand von Chlorbaryum. Der

Niederschlag, dem das freigewordene Chinolin anhaftete, wurde mit Alkohol gewaschen und auf Platin geglüht; es hinterblieb ein weisser Rückstand von phosphorsaurem Baryt. Mithin war sämmtliches Chinolin unverändert geblieben, und erst beim Zersetzen der phosphorpentachloridhaltigen Chloroformlösung mit Wasser als phosphorsaures Salz bezw. salzsaures Chinolin in Lösung gegangen, aus der es nunmehr durch Fällen mit Kalilauge wiedergewonnen wurde.

Einschmelzungen im Rohr und Erhitzen im Wasserbade, sowie bei höherer Temperatur bis zu 200° C. ergaben dasselbe Resultat; demnach verhält sich Chinolin gegen die Einwirkung von Phosphorpentachlorid völlig indifferent!

Einwirkung von Halogenalkylen auf Chinolin.

Additionsprodukte aus Chinolin und Halogenalkylen wurden zuerst von Williams dargestellt und zwar mit den Jodiden des Methans, Aethans und Penthans.

Den Beobachtungen zufolge, welche Herr Professor Claus über die Additionsfähigkeit der verschiedenen Halogenalkyle zum Chinolin im hiesigen Universitätslaboratorium anstellte, ergibt sich das interessante Resultat, dass die Addition leichter von Statten geht, wenn das Halogen sich in primärer Bindung befindet, schwerer, wenn es secundär gebunden ist, und dass mit der Höhe des Alkylrestes die Additionsfähigkeit abnimmt.

Für die Darstellung derjenigen Additionsprodukte, deren Bildung nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, empfiehlt sich die von Himmelmann in seiner Dissertation zur Darstellung des Chinolinbenzylchlorid's angegebene Methode: Erhitzen berechneter Mengen von Chinolin und Halogenalkyl in geschlossenen Flaschen im Wasserbade.

Andere Versuche, die Reaction mit oder ohne Zusatz von Alkohol unter aufsteigendem Kühler einzuleiten, misslangen; ebenso war eine Einschmelzung in Röhren, in denen ich das Gemisch von Chinolin und Amylbromid auf 100° und 150° C. erhitzte, von schlechtem Erfolge. Im ersten Falle erhielt Himmelmann schmie-

rige, grün gefärbte Massen, im letzteren Falle hatte sich ein in Wasser nur zum Theil lösliches, harziges und dickflüssiges Produkt von rother Farbe gebildet, aus dem die gewünschte Verbindung nur in geringen Mengen erhalten werden konnte.

Am Zweckmässigsten füllt man Flaschen von dickwandigem Glase und etwa 100 Grm. Inhalt zur Hälfte mit dem Reactionsgemisch und 2 — 3 ccm. absolutem Alkohol, verschliesst die Korke mit Champagnerknoten und erhitzt im Wasserbade bis gegen 80° C.

Bei dieser Temperatur geht die Vereinigung am Leichtesten vor sich, und es wird namentlich auf diese Weise der Bildung rother Farbstoffe möglichst vorgebeugt, die bei höherer Temperatur oft in bedeutenden Mengen erhalten werden, und die Reindarstellung der gewünschten Verbindungen erschweren.

Chinolinäthylbromid:

$(C_9H_7N \,.\, C_2H_5Br + H_2O)$.

Diese Verbindung wurde zuerst von Herrn Zieger (†) im hiesigen Universitätslaboratorium dargestellt und zu seinen interessanten Oxydationsversuchen verwendet.

Die Addition des Aethylbromid's zum Chinolin geht verhältnissmässig sehr leicht von Statten, da schon nach vierstündiger Einwirkung unter den oben mitgetheilten Bedingungen die Vereinigung eine vollständige ist. — Nach Entfernung des Farbstoffes mittelst Chloroform erhält man das Salz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen rhombischen Tafeln, welche bei 80° C. schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Ich benützte das Salz auf Veranlassung von Herrn Prof. Claus zu Umsetzungen mit einigen Silbersalzen, da in Folge seiner grossen Krystallisationsfähigkeit anzunehmen war, dass auch andere Säurederivate des Aethylchinolin's leicht krystallinisch zu erhalten seien.

Auf diese Weise gelangte ich zu folgenden Verbindungen.

Chinolinäthylchlorid:
$(C_9H_7N \,.\, C_2H_5Cl + H_2O)$.

Berechnete Mengen von Chinolinäthylbromid wurden mit frisch gefälltem noch feuchtem Chlorsilber im Porzellanmörser fein zerrieben. Die breiartige Masse nahm alsbald eine hellgelbe Färbung an, so dass die Umsetzung sich also ersichtlich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzog. Der Brei wurde nun allmälig mit heissem Wasser verdünnt, eine Probe abfiltrirt und das Filtrat mit salpetersaurem Silber versetzt; es entstand ein gelblicher Niederschlag von Bromsilber. Allein auch nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Umsetzung keine vollständige und es war ein bedeutender Ueberschuss von Chlorsilber erforderlich, um die ganze Menge des Bromides in Chlorid zu verwandeln.

Nach beendeter Reaction wurde die Flüssigkeit vom Bromsilber und dem überschüssigen Chlorsilber durch Filtration getrennt und die dunkel gefärbte Lösung mit Thierkohle behandelt.

Aus der eingedampften, fast vollständig entfärbten Lösung schieden sich nunmehr undeutliche, weisse Krystalle ab, die von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen zwischen Fliesspapier befreit und nochmals in Alkohol gelöst wurden.

Ueber Schwefelsäure abgedunstet hinterliess diese Lösung das Salz sodann in schönen rhombischen Tafeln krystallisirt.

Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 92,5° C.

Die Löslichkeitsverhältnisse des vorliegenden, wie der später zu beschreibenden Additionsprodukte sind analog denen des von Himmelmann beschriebenen Chinolinbenzylchlorid's: Die Verbindungen sind sehr

leicht in Wasser und Alkohol löslich, wasserfrei lösen sie sich in Chloroform, nicht aber in Aether.

Das Chinolinäthylchlorid ist sehr hygroscopischer Natur; es krystallisirt mit 1 Mol. H_2O.

Da die Krystalle über Schwefelsäure nicht zu verwittern schienen, so wurde die Wasserbestimmung des Salzes mit Krystallen ausgeführt, die ich wegen ihrer hygroscopischen Eigenschaft über Schwefelsäure aufgehoben hatte.

0,3845 Grm. bis zum constanten Gewicht bei 110° C. erhitzt gaben einen Gewichtsverlust von 0,0304 Grm., entsprechend 7,90%, während die Berechnung für die oben gegebene Formel 8,53% H_2O verlangt.

Die Differenz von 0,63% dürfte durch den Umstand zu erklären sein, dass das wasserfreie Salz auf der Wage schon Wasser anzieht, andererseits längeres Liegen über Schwefelsäure den Krystallwassergehalt beeinflusst haben wird. — Ich wiederholte die Bestimmung mit Krystallen, die von der Mutterlauge durch sorgfältiges Abtrocknen mit Filtrirpapier befreit waren und erhielt so folgendes Resultat:

0,4652 Grm. erlitten bei obiger Temperatur bis zum constanten Gewicht erhitzt einen Gewichtsverlust von 0,0403 Grm., entsprechend einem Gehalt von 8,64% H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
8,53%	8,64%.

Platindoppelsalz des Chinolinäthylchlorid's:
$((C_9H_7N \cdot C_2H_5Cl)_2\ PtCl_4)$.

Diese Verbindung fällt als schön hellgelb gefärbter Niederschlag aus einer mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung des Chinolinäthylchlorid's auf Zusatz von Platinchlorid aus.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$(C_9H_7N \cdot C_2H_5Cl)_2\ PtCl_4.$$

Das Doppelsalz ist in Wasser wenig löslich; es schmilzt bei 226° C. zu einer dunkelgelben Flüssigkeit.

Krystallwasser enthält die Verbindung nicht, da 0,3389 Grm. beim Erhitzen auf 110° C. einen Gewichtsverlust von nur 0,0002 Grm. ergaben, eine Differenz, welche nicht in Betracht gezogen werden kann.

Zur Platinbestimmung wurden 0,4461 Grm. Substanz im Porzellantiegel bis zum constanten Gewicht geglüht. Das Gewicht des Rückstandes betrug 0,1196 Grm., einem Platingehalt entsprechend von 26,81%.

Für obige Formel berechnen sich 26,85% Pt.

Berechnet:	Gefunden:
26,85% Pt	26,81% Pt.

Chinolinäthylnitrat:

$(C_9H_7N.C_2H_5NO_3)$.

10 Grm. Chinolinäthylbromid wurden mit der äquivalenten Menge 6,6 Grm. salpetersaurem Silber im Porzellanmörser zerrieben, mit heissem Wasser versetzt und eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit auf Ueberschuss der einen oder anderen Verbindung geprüft. Beim Versetzen mit Silberlösung entstand nur eine geringe Trübung, während auf Zusatz von Chinolinäthylbromid die Lösung klar blieb. Die Umsetzung war also nahezu vollständig und bedeutend leichter von Statten gegangen, wie die für die Darstellung des Chinolinäthylchlorid's.

Der geringe Ueberschuss des Bromides wurde durch Zusatz von einigen Tropfen Silbernitratlösung entfernt, das Bromsilber abfiltrirt, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingeengt.

Das Salz schied sich in schönen, wasserhellen, rhombischen Krystallen aus, die sehr hygroscopisch sind und

an der Luft sofort zerfliessen. Beim Trocknen über Schwefelsäure nehmen dieselben leicht eine schwach gelbliche Färbung an.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 89° C.

Die Krystallwasserbestimmung, die in Folge der leichten Zerfliesslichkeit des Salzes, ebenso wie die Elementaranalyse, unter besonderen Vorsichtsmassregeln ausgeführt werden musste, ergab, dass das Salz ohne Wasser krystallisirt.

0,4805 Grm. verloren bei längerem Erhitzen auf 110° C. nur 0,0003 Grm., eine Differenz, welche sich durch die Hygroscopicität der Verbindung erklärt.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,3368 Grm. Substanz lieferten nach der Verbrennung 0,7385 Grm. CO_2 und 0,1721 Grm. H_2O, entsprechend 59,79% C und 5,67% H.

Für die Formel $C_9H_7N.C_2H_5NO_3$

berechnen sich:	gefunden:
C = 60,00%	C = 59,79%
H = 5,45 „	H = 5,67 „

Chinolinamylbromid:

$(C_9H_7N.C_5H_{11}Br + H_2O)$.

Die Darstellung dieses Salzes ist wenig lohnend, da es selbst aus alkoholischer Lösung nur schwierig krystallisirt und die Ausbeute eine geringe ist.

Anfänglich verfuhr ich genau nach der Himmelmann'schen Vorschrift und erhitzte Chinolin und Amylbromid in molekularen Verhältnissen bei Wasserbadtemperatur; allein selbst bei fortgesetztem Erhitzen etwa acht Tage hindurch blieb stets ein Rest des Reactionsgemisches flüssig, der, wenn auch von der erstarrten, dunkelrothen Masse gleich abgehoben und für sich weiter

erhitzt, nicht fest wurde, sondern nur eine dunklere Farbe annahm.

Der Farbstoff wurde durch Schütteln mit Chloroform entfernt und die wässrige Lösung auf dem Wasserbade concentrirt.

Als nach acht Tagen die Lösung noch keine Krystalle abgeschieden hatte, wurde dieselbe mehrere Tage hindurch einer Kältemischung ausgesetzt; aber selbst bei einer Temperatur von - 21° C. wurde kein Erfolg erzielt. Erst nach mehrwöchentlichem Stehen begann die Lösung unter dem Einflusse einer gleichmässigen Wintertemperatur zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse zu erstarren.

Eine kühle gleichmässige Temperatur scheint für die Krystallisation dieses Salzes die unerlässlichste Bedingung zu sein, da z. B. mit Thierkohle gereinigte, alkoholische Lösungen die ganzen Sommermonate hindurch flüssig blieben und erst mit Beginn des Winters zu krystallisiren begannen, nachdem das Hineinbringen einzelner Krystalle von Chinolinamylbromid, sowie die Anwendung von Kältemischungen nichts gefruchtet hatten.

Die Chloroformlösung, welche den dunkelrothen Farbstoff enthält, wurde zum Zwecke der Wiedergewinnung des Chloroform's abdestillirt, wobei das Chloroform einen überraschend grossen Rückstand eines dunklen Harzes hinterliess, das in Wasser unlöslich, in Aether sowie in Alkohol aber leicht löslich ist. Verdünnte Salzsäure löste nur einen Theil des Harzes, während es von concentrirten Säuren in der Hitze mit braungelber Farbe völlig aufgenommen wird. Bei den später vorgenommenen Versuchen gelang mir die Darstellung des Chinolinamylbromid's am leichtesten nach der früher angegebenen Methode unter Beobachtung einer niederen Temperatur und unter Zusatz von absolutem Alkohol. Unter diesen Bedingungen wird die Bildung des Farbstoffes

bezw. des Harzes in grösseren Mengen vollständig vermieden; auch ist die Vereinigung nach zwei Tagen eine vollständige, so dass der ganze Flascheninhalt in der Kälte erstarrt ist.

Das Chinolinamylbromid krystallisirt aus absolutem Alkohol in schönen gelben Nadeln, die bei 87° C. schmelzen, bei 67° C. wieder erstarren und 1 Molekül Wasser enthalten.

0,6655 Grm. Substanz bei 105° C. bis zum constanten Gewicht erhitzt, verloren 0,0412 Grm. Wasser, entsprechend 6,18%.

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
6,04%	6,18%.

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes liegt bei 140° C.

Platindoppelsalz des Chinolinamylchlorid's:
$(C_9H_7N \,.\, C_5H_{11}Cl)_2PtCl_4$.

Die Vereinigung von Chinolin und Amylchlorid geht nur sehr schwierig vor sich; bei einem Versuche, das Salz darzustellen, war nach drei bis vier Tagen nur etwa der zehnte Theil der in Angriff genommenen Mengen in Reaktion getreten; der Versuch wurde desshalb nicht weiter verfolgt.

Das Platindoppelsalz wurde auf folgende Weise aus dem Chinolinamylbromide erhalten.

Gestützt auf den Nachweis, den Himmelmann in seiner Dissertation liefert, dass aus den Halogenalkyladditionsprodukten mit Kalilauge Basen entstehen, welche in ätherischer Lösung mit Halogenwasserstoffsäuren versetzt Salze liefern, die mit den Ausgangsverbindungen identisch sind, eine Thatsache, die mir derartige Versuche mit Chinolinamylbromid völlig bestätigten, verfuhr ich folgendermassen:

Eine Lösung von Chinolinamylbromid wurde im

Scheidetrichter mit Aether überschichtet und unter jedesmaligem Umschütteln so lange mit Kalilauge versetzt, bis ein letzter Zusatz in der unten schwimmenden Salzlösung keine Trübung mehr erzeugte.

Die ätherische gelb gefärbte Lösung der abgeschiedenen Base wurde nun abgehoben und bis zur vollständigen Entfärbung mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt und geschüttelt. Das gebildete, in Aether unlösliche, salzsaure Salz befand sich jetzt in wässriger Lösung, welche abgetrennt und nach einem Zusatz von etwas Salzsäure mit Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzt wurde.

Es schied sich dabei ein gelb-röthlicher Niederschlag aus, das entstandene Doppelsalz, der gut ausgewaschen, abfiltrirt und getrocknet wurde. In der filtrirten Mutterlauge schieden sich nach längerem Stehen noch einige Antheile der Verbindung in schönen Krystallen von derselben Farbe aus.

Das Salz schmilzt bei 220° C. zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. Krystallwasser enthält auch dieses Doppelsalz nicht.

Die Platinbestimmung ergab folgende Resultate:

0,5783 Grm. des Salzes bis zum constanten Gewicht geglüht, hinterliessen 0,1380 Grm. Pt. entsprechend 23,87%; bei einer zweiten Bestimmung wurden aus 0,4757 Grm. 0,1139 Pt. erhalten = 23,94%.

Berechnet:	Gefunden:
24,08% Pt.	1) 23,87% Pt.
	2) 23,94% Pt.

Chinolinbenzylchlorid:

$(C_9H_7N \,.\, C_7H_7Cl + 2H_2O)$.

Die Darstellung dieses Salzes ist von Himmelmann beschrieben; derselbe erhielt es aus wässriger Lösung in schönen grossen Tafeln, welche bei 65° C. schmelzen und 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

Ich benutzte die Verbindung als Ausgangsmaterial für später mitzutheilende Versuche und verwandte gelegentlich beim Umkrystallisiren derselben Alkohol als Lösungsmittel.

Aus der alkoholischen Lösung nun krystallisirte ein Salz von ganz verändertem Aussehen, das sich in kleinen, rhombischen Krystallen, die zu grösseren Drusen vereint waren, abgeschieden hatte. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 129—130° C., also um 65° C. höher, wie der Schmelzpunkt des Himmelmann'schen Präparates.

Die Krystallwasserbestimmung ergab folgende Resultate:

0,5357 Grm. Substanz verloren bei 110° C. 0,0665 Grm. H_2O = 12,41%; bei einer zweiten Bestimmung betrug der Gewichtsverlust von 0,4722 Grm. Substanz: 0,0585 Grm. = 12,38%.

Auf 2 Mol. H_2O berechnen sich:	Gefunden:
12,32% H_2O.	1) 12,41%
	2) 12,38%.

Die aus Wasser krystallisirten Tafeln verwittern leicht an der Luft; legt man dieselben über Schwefelsäure, so erhalten dieselben ein weisses, undurchsichtiges Ansehen, ohne jedoch zu zerfallen oder etwa an ihrer Festigkeit einzubüssen; alsdann liegt der Schmelzpunkt derselben genau bei 130—131° C., entspricht somit der aus Alkohol mit 2 Mol. Krystallwasser erhaltenen Verbindung.

Das mit 3 Mol. H_2O aus wässriger Lösung krystallisirende Additionsprodukt giebt also über Schwefelsäure genau 1 Mol. H_2O ab, um in die beständigere 2 Mol. H_2O enthaltende Verbindung überzugehen.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei 170° C. zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Verhalten der aus den Halogenalkyladditionsprodukten des Chinolin's mit Silberoxyd oder Kalilauge abgeschiedenen Basen.

Zerreibt man die Halogenalkyladditionsprodukte des Chinolin's im Porzellanmörser in concentrirtester Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd, so tritt eine Zersetzung ein, die dadurch augenscheinlich wird, dass das Silberoxyd harzartig zusammenklebt und sich am Pistill festsetzt, während die anhaftende, wässrige Lösung neutral oder doch nur schwach alkalisch reagirt.

Bei einem Versuche, in dieser Weise das Chinolinamylbromid zu behandeln, bediente ich mich einer weniger concentrirten Lösung und war überrascht, die Reaktion derselben nach dem Zerreiben mit frisch gefälltem Silberoxyd stark alkalisch zu finden, ohne dass ein harzartiges Zusammenballen des Silberoxydes stattgefunden hätte.

Das Filtrat trübte sich bald und hinterliess beim Eindunsten auf einem Uhrglase bei gewöhnlicher Temperatur einen rothen, harzartigen Rückstand.

Die filtrirte, klare Lösung wurde auf Zusatz von conc. Kalilauge milchig getrübt und die weisse Emulsion schied alsbald gelbe Oeltröpfchen ab, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelten; mit Aether geschüttelt wurde das Oel mit gelber Farbe aufgenommen, während die wässrige Flüssigkeit klar und farblos geworden war.

Die Versuche, welche ich fernerhin anstellte, wurden nicht allein mit dem aus Chinolinamylbromid abge-

schiedenen Oele, sondern auch mit den, aus den Additionsprodukten mit Aethylbromid und Benzylchlorid entstehenden, Basen ausgeführt. Alle drei Basen verhalten sich, abgesehen der Löslichkeit in Wasser, die mit steigendem Molekulargewicht etwas abnimmt, ganz analog.

Durch Abdunsten der ätherischen Lösung oder durch Aussalzen mit Kalilauge aus concentrirter, wässriger Lösung erhält man die Basen als gelbbraune Oele, die mit Wasser trübe, weissliche Lösungen von stark alkalischer Reaktion geben, aus denen sich alsbald bräunliche Niederschläge absetzen.

In Alkohol, Aether und Chloroform sind die Basen leicht löslich und, wenn frisch gefällt, auch in verdünnten Säuren. Die Halogenwasserstoffsäuren lösen sie unter Bildung der ursprünglichen Salze.

An der Luft, schneller noch an feuchter Luft, verwandeln sich die Oele in dunkelrothe Harze, die in verdünnten Säuren nicht mehr löslich sind. Von concentrirten Säuren werden diese verharzten Massen zwar gelöst, aber die mit Salzsäure z. B. hergestellten Lösungen geben auf dem Wasserbade eingedampft nicht etwa die chlorwasserstoffsauren Salze, sondern hinterlassen in Aether völlig lösliche Rückstände, scheinbar die unveränderten Harze, keinenfalls aber salzsaure Salze, da diese in Aether unlöslich sind.

Die ölförmigen Basen besitzen den Geruch ihrer Componenten und schmecken stark brennend, während sie verharzt geruch- und geschmacklos werden.

Auf dem Uhrglase mit feuchtem Silberoxyd zerrieben, wird die Mischung alsbald schwarz unter Reduktion des Silberoxydes: Schneller tritt die Reduktion beim Erwärmen der Mischung ein.

Halogenalkyle vermögen die Basen nicht mehr zu addiren!

Das aus Chinolinäthylbromid entstehende Oel, durch Verdunsten der ätherischen Lösung im Wasserstoffstrome unter Abschluss von Feuchtigkeit wurde mit Jodmethyl in Röhren eingeschmolzen und der Einwirkung verschiedener Temperaturen überlassen: Allein ohne Erfolg. Denn nach Entfernung des Farbstoffes durch Chloroform mit Wasser ausgeschüttelt, hinterliess die auf dem Wasserbade eingedunstete, wässrige Flüssigkeit nur einen geringen, aus Harz und Farbstoff bestehenden Rückstand neben Spuren eines jodwasserstoffsauren Salzes, dessen Bildung durch eine geringe Zersetzung des Jodmethyl's erklärlich wird.

Das Ergebniss dieses Versuches stimmt also mit den von Himmelmann mit Chinolinbenzylchlorid ausgeführten Untersuchungen völlig überein.

Die klaren, wässrigen Lösungen der Basen reagiren, wie erwähnt, stark alkalisch; selbst bei einer Verdünnung von 1 : 150 wird rothes Lakmus noch stark gebläut.

Eine verdünnte, wässrige Lösung fällt mit Ausnahme der Alkaliverbindungen sämmtliche Metallsalze und treibt Ammoniak sogar schon in der Kälte aus seinen Verbindungen.

Die wässrigen Lösungen trüben sich sehr bald an der Luft unter Ausscheidung eines gelbbraunen Niederschlages.

Durch concentrirte Kalilauge werden die Basen aus wässriger Lösung ausgesalzen: Salze bewirken das Gleiche nicht.

Legt man das bisher beschriebene Verhalten dieser Körper der einen oder anderen der aufgestellten Theorien zu Grunde, so lässt sich a priori kein entscheidendes Urtheil für oder wider die Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Hypothese treffen. Beiden Eventualitäten gegenüber zeigen diese Körper widersprechende Eigenschaften. So sehr die Löslichkeit der Basen in Wasser und namentlich die stark alkalische Reaktion dieser Lö-

sungen für die Auffassung derselben als Ammoniumoxydhydrate zu sprechen scheinen, so fallen dagegen die Löslichkeit in Aether, die schnelle Veränderung der wässrigen Lösungen, die leichte Oxydation der Basen durch Silberoxyd, ferner das Aussalzen der wässrigen Lösung durch Kalilauge und vor Allem die Abscheidbarkeit derselben durch Kali aus den Halogenadditionsprodukten schwer ins Gewicht.

Um daher durch weitere Versuche Anhaltspunkte für die Constitution dieser eigenthümlichen Verbindungen zu gewinnen, schien es zunächst von Wichtigkeit, das Verhalten derselben gegen Kohlensäure eingehend zu untersuchen.

Verhalten der aus Chinolinamylbromid erhaltenen Base gegen Kohlensäure in entwässerter ätherischer Lösung.

Herr Prof. Claus legte diesem Versuche folgende Betrachtung zu Grunde:

Wenn die mit Kalilauge abgeschiedene Base ein quaternäres Ammoniumhydroxyd ist, so müsste beim Einleiten von Kohlensäure auch in völlig wasserfreier, ätherischer Lösung die Bildung eines kohlensauren Salzes erwartet werden, das, wie alle ähnlichen Verbindungen in Aether unlöslich, sich sofort beim Zutritt von Kohlensäure abscheiden sollte.

Ist jedoch bei der genannten Umsetzung unter Bildung von Bromkalium und Abspaltung von Wasser eine sauerstoff-freie Base entstanden, so liesse sich die Bildung

eines kohlensauren Salzes höchstens in Gegenwart von Wasser erklären.

Für die Ermittlung der Constitution der Base schien also dieser Versuch von entscheidender Bedeutung.

Ich verfuhr nun in folgender Weise:

Unter eine auf die Unterlage aufgeschliffene Glasglocke brachte ich eine Schale mit Schwefelsäure und darüber ein sorgfältig getrocknetes Kölbchen. — Der Tubus der Glocke war mit einem doppelt durchbohrten Kautschoukstöpsel versehen, dessen eine Oeffnung ein mit einer Saugpumpe verbundenes Knierohr trug, während durch die andere Oeffnung das zu einer Capillare ausgezogene Ende einer Chlorcalciumröhre bis auf den Boden des Kölbchens reichte. Das Chlorcalciumrohr trug ein zweites ebenfalls aufrecht stehendes Rohr, das wie das erstere mit frisch geglühtem, chemisch reinem, geschmolzenem Chlorcalcium angefüllt war. Beide Röhren enthielten in ihrem unteren Theile Filtrirvorrichtungen aus trockenen, fettfreien Wattestöpseln. Das zweite Rohr war durch einen trockenen Gummischlauch mit einem grösseren Trockenapparate verbunden, der ein System von mit Schwefelsäure getränkten Perlröhren enthielt und diese wiederum standen mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate in Verbindung.

Nachdem der ganze Apparat nebst Glocke vollständig mit Kohlensäure angefüllt war, wurde die Verbindung zwischen dem zweiten aufrecht stehenden Chlorcalciumrohre und dem Trockenapparate unterbrochen, und durch ersteres eine ätherische Lösung der auf dem gewöhnlichen Wege erhaltenenen Base gegossen, die so unter allen Cautelen klar filtrirt in das unter der Glocke in trockner Kohlensäureatmosphäre befindliche Kölbchen gelangte. Die ätherische Lösung war etwa sechs bis acht Stunden vorher dargestellt und bis dahin mit frisch geglühtem Chlorcalcium behandelt und zwar in der Weise,

dass die Lösung jedesmal abgegossen zu vier verschiedenen Malen der wasserentziehenden Wirkung einer neuen Menge Chlorcalcium überlassen wurde.

Nachdem die Verbindung mit dem Kohlensäureapparat wieder hergestellt war, wurde das kohlensaure Gas in lebhaftem Strome unter gleichzeitiger Wirkung der Saugpumpe durch die hellgelbe Lösung getrieben. Alsbald trat eine weissliche Trübung und Abscheidung flockiger Theilchen ein. Mit zunehmender Verdunstung des Aethers wurde die Farbe der Lösung dunkler, schliesslich braunröthlich, bis nach etwa zwei- bis dreistündiger Dauer der Operation nach Entfernung des Aethers ein dickflüssiger, bräunlicher, halbfester Rückstand blieb.

Eine Probe desselben mit verdünnter Salzsäure übergossen zeigte Aufbrausen, löste sich aber nur theilweise unter Zurücklassung brauner, harziger Partikelchen, die erst von conc. Salzsäure beim Erwärmen gelöst wurden. Es schien also ein kohlensaures Salz mit Harz und Farbstoff verunreinigt vorzuliegen; ein Versuch, dasselbe auf dem Filter mit wasserfreiem Aether auszuwaschen, misslang, da die erkennbaren, festen Theile des unreinen Körpers auf dem Filter zerflossen und schliesslich alles vom Aether aufgenommen wurde; Abgedunstet hinterliess derselbe dann ein dunkles, nur in conc. Salzsäure beim Erwärmen aber ohne Aufbrausen lösliches Harz.

Das Ergebniss ist demnach ein sehr unbestimmtes: Entweder schloss der erhaltene Rückstand nur mechanisch Kohlensäure ein, oder, enthielt derselbe wirklich Antheile eines kohlensauren Salzes, so lag die Möglichkeit vor, dass in Folge unvollkommener Entwässerung der ätherischen Lösung die Bedingung zur Bildung desselben gegeben war.

Der Versuch wurde etwa noch sechs bis sieben Mal wiederholt und zwar, um denselben schneller zu Ende zu führen in der Weise, dass die Glasglocke zur leich-

teren Verdunstung des Aethers auf einem Wasserbade einer Temperatur von etwa 30° C. ausgesetzt wurde. Die Beobachtungen, welche bei den stets mit grösster Genauigkeit ausgeführten Versuchen angestellt wurden, sind folgende:

Während die ätherische Lösung mehrmals längere Zeit etwa nach halbstündigem Einleiten von Kohlensäure weder Trübung noch irgendwelche Veränderung zeigt, trat bei anderen Versuchen die Trübung sofort ein unter Abscheidung deutlich erkennbarer weisser Kryställchen, welche offenbar das kohlensaure Salz repräsentirten.

Gegen Ende des Versuches trat aber regelmässig eine Zersetzung ein unter Rothfärbung des Rückstandes, der meist als eine braunröthliche, halbfeste Masse gewonnen wurde, die mit Salzsäure stark aufbraust und offenbar zum Theil aus der kohlensauren Verbindung besteht.

Auffallend ist die Beobachtung, dass bei fortgesetztem Einleiten von Kohlensäure auch nach Verdunstung des Aethers der ganze Rückstand sehr bald zerfliesst und alsdann mit Salzsäure kein Aufbrausen mehr zeigt, die entstandene kohlensaure Verbindung also selbst in einer Kohlensäureatmosphäre ihre Kohlensäure abgegeben hat; diese Zersetzung wird augenblicklich erreicht, wenn der Kohlensäurestrom unterbrochen und statt dessen Wasserstoff übergeleitet wird. In entsprechender Weise geben die erhaltenen Rückstände binnen wenigen Stunden im Exsiccator über Chlorcalcium oder Schwefelsäure ihre Kohlensäure vollständig ab.

Läge eine den Ammoniumhydroxyden der Fettreihe auch nur annähernd entsprechende Base vor, so wäre namentlich mit Rücksicht auf die Eigenschaft derselben, mit Begierde Kohlensäure anzuziehen und damit beständige Salze zu liefern, auch von dieser Verbindung ein ähnliches Verhalten zu erwarten; am allerwenigsten

aber ist mit dieser Annahme die Thatsache in Einklang zu bringen, dass ein einmal gebildetes, kohlensaures Salz, wenn auch in Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen, sich so wenig beständig zeigt und sogar in einer Kohlensäureatmosphäre Kohlensäure und Wasser abspaltet.

Am ungezwungensten erklären sich die Versuche durch die bereits oben angedeutete Wahrscheinlichkeit, dass die ätherische Lösung schwierig vollständig zu entwässern ist, dass die Anwesenheit wenn auch geringer Mengen Wasser die Bildung eines neutralen, kohlensauren Salzes veranlasst hat, welches unbeständiger Natur bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure sein Wasser verliert und in Folge dessen in Kohlensäure und die ursprüngliche Base von der von Herrn Prof. Claus angegebenen Constitution zerfällt.

Dieser Struktur zufolge kann man derselben eine Neigung zur Bildung von kohlensauren Salzen wohl kaum zusprechen und es bietet mithin der Zerfall einer solchen, unter gewissen Verhältnissen existenzfähigen, Verbindung Nichts überraschendes.

Der letzteren Erklärung gegenüber bot indessen die Thatsache, dass bei einzelnen Versuchen der ganze Aetherrückstand als scheinbar feste Masse erhalten wurde, die neben Farbstoff aus vielleicht einer geringen Menge Harz und aus dem kohlensaurem Salz bestand, nicht geringen Zweifel: Denn es war doch kaum anzunehmen, dass die ätherische Lösung, einem derartigen Entwässerungsprocess unterworfen, die zur Bildung des Salzes erforderliche Menge Wasser mit sich geführt haben könne.

Andererseits aber erklärt sich die Erscheinung einer bald früher, bald später auftretenden Abscheidung des kohlensauren Salzes wiederum am einfachsten durch eine mehr oder minder vollständige Entwässerung der ätherischen Lösung.

Wenn diese Versuche also der Annahme einer

sauerstoff-freien Base auch die grössere Wahrscheinlichkeit zusprechen, so war ein entscheidendes Resultat unter diesen Versuchsbedingungen doch nicht zu erzielen; Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurde daher zunächst das Verhalten der Base gegen Kohlensäure bei Gegenwart von Wasser beobachtet.

Verhalten der aus Chinolinamylbromid erhaltenen Base gegen Kohlensäure in wässrig-alkoholischer Lösung.

— Chinolinamyl-Acetat und -Oxalat. —

Die ätherische Lösung der Base wurde mit Alkohol und etwas Wasser versetzt und dann Kohlensäure eingeleitet. Nach einiger Zeit war der Aether vollständig entfärbt und das entstandene kohlensaure Salz hatte sich in fast farbloser, concentrirter, alkoholisch-wässriger Lösung am Boden des Kölbchens angesammelt.

Eine mit der Pipette herausgenommene Probe der Lösung brauste mit verdünnter Salzsäure stark auf und gab eine klare Lösung.

Ich hob nunmehr den Aether ab, versetzte die Lösung mit noch etwa 2 Vol. Alkohol und überschichtete die Flüssigkeit dann wieder vorsichtig mit Aether, da in vielen Fällen durch Diffussion von Aether bei Lösungen in Aether unlöslicher Salze eine Erleichterung zur krystallinischen Abscheidung der Verbindungen geboten wird.

Die Lösung wurde dann in einem gut verkorkten Kölbchen bei Seite gestellt.

Die erhoffte Krystallisation des Salzes trat jedoch

nicht ein; die Lösung hatte vielmehr nach acht Tagen eine überraschende Veränderung erlitten.

Während schon am zweiten Tage die untere Schicht der Flüssigkeit eine rothe Farbe angenommen hatte, der überstehende noch nicht diffundirte Aether aber sich tief dunkelroth gefärbt hatte, war nach acht Tagen die ganze Flüssigkeit intensiv dunkel violettroth gefärbt. Als die Flüssigkeit auf einem grösseren Uhrglase der Verdunstung überlassen wurde, war nach kurzer Zeit in der zurückbleibenden wässrig-alkoholischen Lösung die Bildung von dunkelgefärbten, undeutlichen, schwammigen Massen bemerkbar, die mit Salzsäure stark aufbrausten; Daneben hatten sich harzige Flocken abgeschieden, die sich gegen verdünnte Salzsäure indifferent verhielten. Beim Abpressen zwischen Fliesspapier war jedoch der grösste Theil des scheinbar festen Körpers zersetzt und mit braunrother Farbe vom Fliesspapier aufgenommen; es war nur ein geringer harzartig verunreinigter Rückstand hinterblieben, der unter der Lupe betrachtet hellgelbe feste und scheinbar krystallinische Körper erkennen liess, die durch amorphe, braune Massentheilchen verunreinigt waren. Unter dem Mikroskop zeigten sich die hellgelben Körperchen deutlicher differenzirt und zwar als scheinbar erstarrte Harztröpfchen, also nicht krystallinisch. Eine Probe des abgepressten, braunen Körpers mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt zeigte schwaches Aufbrausen, während die hellgelben Körperchen rein und nur mit Spuren anhängenden Farbstoffs verunreinigt, ungelöst zurückgeblieben waren. Es hatte also eine fast vollständige Zersetzung des kohlensauren Salzes und zwar theilweise in Gegenwart von Wasser stattgefunden, grössten Theils aber bei dem Wasser-entziehenden Abpressen der kohlensauren Verbindung zwischen Fliesspapier.

Es war also Kohlensäure abgespalten und gleich-

zeitig neben Farbstoff ein Körper gebildet, der jedenfalls durch die hellgelben Harzkörperchen in ziemlich reinem Zustande repräsentirt wurde. Dieselben sind in Aether und Alkohol mit gelber Farbe löslich, in verdünnter Salzsäure selbst beim Kochen unlöslich, werden aber von concentrirter Salzsäure beim Erwärmen aufgenommen.

Interessant war die Beobachtung der violettrothen Salzlösung, welche auf dem Uhrglase die schwammige, kohlensäurehaltige Verbindung abgeschieden hatte: Beim Eintrocknen derselben verschwand nämlich die gleichmässig violettrothe Farbe unter Hervortreten der hellgelben Körperchen, die aus dem braunen noch feuchten Rückstand sich immer zahlreicher abgeschieden hatten. Beim Zutritt verdünnter Salzsäure blieben dieselben ungelöst, während der feuchte, braune Rückstand unter Aufbrausen und Abscheiden von Harztheilchen gelöst wurde.

Im Anschluss an die spontane Zersetzung concentrirter, wässriger Lösungen der kohlensauren Basen sei erwähnt, dass eine verdünnte, wässrige Lösung der kohlensauren Base nach acht Tagen sich noch unverändert zeigte, keine dunklere Färbung angenommen hatte und mit Salzsäure noch wie vor aufbrauste.

Eine wesentlich erweiterte Beurtheilung gewinnt das Verhalten der Basen gegen Kohlensäure durch die folgenden Versuche:

Durch Behandeln einer mässig verdünnten Lösung von Chinolinäthylbromid mit Silberoxyd wurde eine wässrige Lösung der Base erhalten, die opalisirend nach Einleiten von Kohlensäure alsbald sich klärte und nach längerer Einwirkung von Kohlensäure mit Salzsäure lebhaft aufbrauste. Beim Kochen zeigte sich diese Lösung sehr beständig, da die in Kalkwasser geleiteten Dämpfe keine Fällung oder Trübung erzeugten. Während des Eindunstens auf dem Wasserbade wurde die Lösung von

Zeit zu Zeit auf Kohlensäure geprüft und es zeigte sich, dass, so lange nicht alles Wasser verdunstet, auch noch unzersetztes, kohlensaures Salz vorhanden war. Nach dem Entweichen der letzten Wasserdämpfe jedoch war ein brauner, öliger Rückstand geblieben, der, wenn sogleich mit verdünnter Salzsäure versetzt, unter Bildung des salzsauren Salzes völlig löslich war, nach längerem Erhitzen jedoch nur noch von concentrirten Säuren aufgenommen wurde.

Der Versuch ergab also das bemerkenswerthe Resultat, dass die Base, in wässriger Lösung in das kohlensaure Salz verwandelt, nach Entziehung des Lösungsmittels unter Abspaltung von Kohlensäure unverändert regenerirt wird.

Im Anschluss hieran stellte ich mir durch Abdunsten einer entwässerten, ätherischen Lösung im Wasserstoffstrom die aus Chinolinäthylbromid abgeschiedene Base dar und brachte das Oel auf einem Uhrglase unter eine Glasglocke, die mit Kohlensäure gefüllt war und zum Abschluss von Feuchtigkeit eine Schale mit Schwefelsäure enthielt. Nach längerem Einleiten von CO_2 war äusserlich an dem Oele keine Veränderung wahrnehmbar; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wurde das Oel leicht gelöst, Kohlensäure aber nicht entwickelt.

Die Mittheilung von La Coste[1]), dass die Base Kohlensäure absorbire, wie ein quaternäres Ammoniumhydroxyd, steht mit diesem Versuche in direktem Widerspruch; es ist eigenthümlich, dass nach La Coste ein bromsubstituirtes Chinolinderivat in dieser Beziehung so abweichende Eigenschaften besitzen soll.

Durch die letzten Versuche dürfte wohl der entschiedene Beweis erbracht sein, dass kohlensaure Verbindungen der Basen nur in Gegenwart von Wasser existenzfähig sind.

Bezüglich der Unbeständigkeit des kohlensauren

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XV, 193.

Salzes verhalten sich in concentrirter, wässriger Lösung ähnlich die essigsauren und oxalsauren Verbindungen, die gelegentlich durch Umsetzung berechneter Mengen von Chinolinamylbromid, Silberacetat und -oxalat in wässriger Lösung erhalten waren.

Beim Eindampfen der Lösungen auf dem Wasserbade schied bei einer gewissen Concentration die essigsaure Lösung ein dunkles Harz ab, während die oxalsaure Lösung sich dunkelroth bis schwarz färbte. Allein nicht nur in der Wärme, sondern auch beim Eindunsten über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume trat bei beiden Flüssigkeiten, wenn sie bis zu einem bestimmten Grade concentrirt waren, unter Rothfärbung Zersetzung ein. Nach Entziehung des Farbstoffes durch Chloroform von neuem über Schwefelsäure gestellt, zeigten beide Lösungen wieder dieselbe Erscheinung. Aus der oxalsauren Salzlösung schieden sich schliesslich mit Farbstoff und Harz verunreinigte Nadeln ab, offenbar das oxalsaure Salz, dessen Reinigung jedoch kein Interesse bot, da Himmelmann bereits aus dem Chinolinbenzylchlorid ein in Lösung ebenfalls leicht zersetzliches Oxalat dargestellt und beschrieben hat.

Nach den Ergebnissen, welche das Verhalten der Basen gegen Kohlensäure geliefert hatte, konnte die Annahme eines Ammoniumhydroxydes kaum noch in ernstliche Erwägung gezogen werden. Wenn demnach die Hypothese des Herrn Prof. Claus wohl allein in Betracht zu ziehen war, so erschien es doch wünschenswerth, für die Zusammensetzung der Basen auch übereinstimmende, analytische Belege zu erhalten.

Es seien daher in Folgendem die Versuche mitgetheilt, welche theilweise schon gleichzeitig mit den vorstehenden Untersuchungen ausgeführt wurden und eine Analyse dieser unbeständigen Körper ermöglichten.

Elementaranalysen der aus wässriger Lösung mit Kalilauge abgeschiedenen Basen.

Um einer Veränderung der Basen durch atmosphärische Luft zu begegnen, versuchte ich dieselben durch Verdunstung der entwässerten, ätherischen Lösung im Wasserstoffstrome rein und zur Verbrennung geeignet darzustellen.

Hierbei beobachtete ich alle diejenigen Cautelen, welche bei dem Versuche zur Darstellung eines kohlensauren Salzes in entwässerter, ätherischer Lösung angegeben sind. Die Anordnung des Apparates war dieselbe, wie bei den oben erwähnten Versuchen; statt des Kölbchens jedoch diente mir zur Verdunstung der Base ein hierzu besonders gefertigter Glasbehälter von etwa 60 Grm. Inhalt. Derselbe bestand aus einer Kugel, die an ihrem oberen Ende mit einem Halse zur Aufnahme des doppelt durchbohrten Korkes nebst Gasleitungsröhren versehen war, und deren unteres Ende sich zu einem Röhrenansatz verjüngte, an den ein Röhrchen von 25^{mm} Länge und 5^{mm} Durchmesser angeschliffen war. Nach Verdunstung des Aethers blieb nun die Base als dünnflüssiges, fluorescirendes Oel je nach der angewandten Menge des Salzes in kleinen Quantitäten von 0,3—0,5 Grm. in dem angeschliffenen Röhrchen, das vorher genau gewogen war, zurück. Abgenommen, verkorkt und mit der Substanz gewogen wurde das Röhrchen in die Verbrennungsröhre gegeben und dann analysirt. Hierbei traten jedoch alsbald Uebelstände hervor; denn selbst mit Bleichromat

im Sauerstoffstrome gelang es nicht die Substanz völlig zu verbrennen. Ich wählte desshalb um 5^{mm} kürzere Glasröhrchen, welche ich zu jedem Versuche neu anschleifen liess. In dem kürzeren Röhrchen fand der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff eher Zutritt; auch schien in dieser Weise die Verbrennung besser von Statten zu gehen. Allein die schlechten Resultate, wie der Umstand, dass die Röhrchen stets zusammenschmolzen, und so wahrscheinlich noch unverbrannte Kohle einschlossen, veranlassten mich, von der Verwendung des beschriebenen Apparates abzustehen und statt dessen ein gewöhnliches Kölbchen zur Verdunstung der Lösung zu benutzen. Die Substanz wurde im Porzellan- oder Platinschiff zur Verbrennung gebracht, nachdem durch rasches Manipuliren beim Wägen, Einbringen in die Röhre etc. dem Einflusse der Luft entgegengewirkt war. Zunächst wurden die Verbrennungen mit der aus Chinolinamylbromid abgeschiedenen Base ausgeführt.

Da der bei den unten angeführten Analysen I bis III für jede Berechnung zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt vielleicht auch auf eine unvollständige Verdunstung des Aethers zurückzuführen war, so umgab ich das Kölbchen bei den folgenden Versuchen gegen Ende der Operation mit Wasser von der Siedetemperatur des Aethers und pumpte den Apparat mittelst einer kräftigen Saugpumpe nach Abstellung des Wasserstoffstromes zu verschiedenen Malen leer, wobei ein Zutritt von Luft durch jemaliges Nachfüllen mit Wasserstoff sorgfältig vermieden wurde.

Mit derartig dargestellter Substanz wurden die Verbrennungen IV und V ausgeführt, ebenso die Stickstoffbestimmung; es lieferten:

I. 0,2994 Grm. Substanz:

0,8038 CO_2 = 73,21% C und
0,2312 H_2O = 8,57% H,

II. 0,2961 Grm.:
0,8208 CO_2 = 75,61% C und
0,2468 H_2O = 9,25% H,

III. 0,3526 Grm.:
0,9786 CO_2 = 75,69% C und
0,2468 H_2O = 7,77% H,

IV. 0,4570 Grm.:
1,3078 CO_2 = 78,04% C und
0,3616 H_2O = 8,78% H,

V. 0,4719 Grm.:
1,3773 CO_2 = 79,59% C und
0,3654 H_2O = 8,60% H,

VI. 0,3385 Grm. bei einer Temperatur von 20° C. und 743,9^{mm} Druck 18,2^{ccm} Stickstoff oder N = 6,01%.

Für die sauerstofffreie Base von der Formel $C_9H_6N \cdot C_5H_{11}$

berechnen sich:	gefunden:
84,42% C	1) 73,21% C
8,54 „ H	8,57 „ H
7,00 „ N.	2) 75,6 „ C
	9,25 „ H
für die Formel	3) 75,69 „ C
$C_9H_7N \cdot C_5H_{11}OH$:	7,77 „ H
77,41% C	4) 78,04 „ C
8,75 „ H	8,78 „ H
6,45 „ N.	5) 79,59 „ C
	8,60 „ H
	6) 6,01 „ N.

Um mit diesen Analysen die Resultate eines anderen Verfahrens vergleichen zu können, veranlasste Herr Prof. Claus mich, die Base aus wässriger Lösung mit concentrirter Kalilauge abzuscheiden, das oben schwim-

mende Oel mittelst einer Kalistange von anhaftendem Wasser zu befreien und zu verbrennen.

Da die glatte Abscheidung der Base, ohne dass sich eine Emulsion bildet, sehr von der Concentration der Lösungen abhängig ist, so wurde das Oel nicht immer von tadellos klarem Aussehen gewonnen, und da es zur späteren Beurtheilung von besonderer Wichtigkeit ist, so führe ich an, dass die Verbrennung I mit einer Substanz ausgeführt wurde, welche nur einige Stunden — natürlich unter Luftabschluss — mit Kali gestanden hatte. Das Oel war in diesem Falle gelbbräunlich und schwach opalisirend.

Zur Verbrennung II und III, sowie zur Stickstoffbestimmung wurde dieselbe Substanz verwendet, welche diesmal sich schön klar mit dunkelgelber Farbe abgeschieden hatte, und zwar wurde die Verbrennung II ausgeführt, nachdem die Base einen Tag mit Kali gestanden hatte, während die Analyse III und die Stickstoffbestimmung erst am vierten Tage nachher vorgenommen wurden.

Es gaben:

I. 0,3288 Grm. Substanz:
0,9324 Grm. CO_2 = 77,3 % C und
0,2547 Grm. H_2O = 8,9 % H,

II. 0,3044 Grm. Substanz:
0,8750 Grm. CO_2 = 78,3 % C und
0,2534 Grm. H_2O = 9,23% H,

III. 0,2702 Grm. Substanz:
0,7960 Grm. CO_2 = 80,3 % C und
0,2212 Grm. H_2O = 9,09% H,

IV. 0,2650 Grm. Substanz bei 732,8^{mm} Barometerstand und 20° C.: 16,6^{ccm} Stickstoff = 7,33% N.

Berechnet für $C_9H_6N \cdot C_5H_{11}$:	Gefunden:
84,42% C	1) 77,3 % C
8,54 „ H	8,9 „ H
7,00 „ N.	2) 78,3 „ C
für die Formel $C_9H_7N \cdot C_5H_{11}OH$:	9,23 „ H
77,41% C	3) 80,3 „ C
8,75 „ H	9,09 „ H
6,45 „ N.	4) 7,33 „ N.

Die Resultate der Analysen zeigen, wie schwierig es ist, diese Basen völlig wasserfrei darzustellen. Herr Prof. Claus veranlasste mich desshalb, die Base aus Chinolinbenzylchlorid in derselben Weise abzuscheiden und zu verbrennen. Allein trotz vieler Versuche mit Lösungen der verschiedensten Concentration gelang es mir nicht, die Base auf diese Weise in analysirbarem Zustande zu erhalten. Das Oel besitzt nämlich eine bedeutend dickflüssigere Consistenz, wie die Amylbase und schliesst desshalb oben aufschwimmend jedesmal Theilchen der wässrigen Lösung mit ein, die sich durch hineingebrachtes Kali nicht entfernen lassen. Bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen von Chinolinbenzylchlorid und Kalihydrat erstarrte die Base zu einem dunkel gefärbten Harz. Zur Herstellung der Base in reinem Zustande blieb mir also nur noch die früher angewandte Methode, die Verdunstung ihrer entwässerten, ätherischen Lösung im Wasserstoffstrome. Ich erhielt die Base nach diesen Versuchen als ein dickflüssiges, ebenfalls fluorescirendes Oel, das mir nach der Verbrennung folgende Resultate gab.

Es lieferten:

I. 0,2320 Grm. Substanz:
0,6817 Grm. CO_2 = 80,10% C und
0,1470 Grm. H_2O = 7,03% H,

II. 0,3504 Grm. Substanz:
1,0369 Grm. CO_2 = 80,70% C und
0,2034 Grm. H_2O = 6,44% H,

III. 0,4805 Grm. Substanz:
1,4269 Grm. CO_2 = 80,98% C und
0,2895 Grm. H_2O = 6,69% H,

IV. 0,4310 Grm. Substanz:
1,2870 Grm. CO_2 = 81,45% C und
0,2342 Grm. H_2O = 6,22% H.

Das zur Analyse III verwendete Oel hatte einige Stunden, die zur Analyse IV hergestellte Substanz zwei Tage mit Kali gestanden.

Berechnet für $C_9H_6N . C_7H_7$:	Gefunden:
87,27% C	1) 80,10% C
6,36 „ H.	7,03 „ H
	2) 80,70 „ C
für die Formel	6,44 „ H
$C_9H_7N . C_7H_7OH$:	3) 80,98 „ C
81,01% C	6,69 „ H
5,90 „ H.	4) 81,45 „ C
	6,22 „ H.

Wie aus den Analysen hervorgeht, ist das Benzylchinolin schwieriger noch, als Amylchinolin zu entwässern; es dürfte dieser Umstand wohl durch die dickflüssigere Consistenz des Oeles zu erklären sein. Die Versuche mit dem Benzylchinolin wurden desshalb aufgegeben und mit der Aethylbase fortgesetzt:

In das aus Chinolinäthylbromid durch Verdunsten der entwässerten, ätherischen Lösung im Wasserstoffstrome erhaltene Oel wurden einige Kalistücke gegeben, das Oel sodann über Schwefelsäure unter eine Glasglocke gestellt, die beständig ausgepumpt wurde und von der so

behandelten Base nach 6 Tagen die erste, am achten und zehnten Tage die zweite und dritte Verbrennung ausgeführt.

Es lieferten:

I. 0,3116 Grm. Substanz:
0,8799 Grm. CO_2 = 77,02% C und
0,2108 Grm. H_2O = 7,19% H,

II. 0,3605 Grm. Substanz:
1,0205 Grm. CO_2 = 77,2 % C und
0,2437 Grm. H_2O = 7,49% H.

Berechnet für $C_9H_6N . C_2H_5$:	Gefunden:
84,07% C	1) 77,02% C
7,00 „ H.	7,19 „ H
Berechnet für $C_9H_7N . C_2H_5OH$:	2) 77,2 „ C
75,0 % C	7,49 „ H.
7,9 „ H.	

Die Resultate sind also analog den früher erhaltenen.

Je nachdem die Basen kürzere oder längere Zeit dem Entwässerungsprocesse überlassen bleiben, wird der Kohlenstoffgehalt ärmer oder reicher. Es kann wohl kaum befremden, dass bei den vorstehenden Versuchen keine absolut reinen und wasserfreien Körper erhalten wurden, die Analysen also nur relative Anhaltspunkte gewähren können. Der Umstand, dass die Basen stets nur in geringen Mengen von 5 bis 10 Grm. dargestellt waren, ferner der zersetzende Einfluss der Luft, sowie namentlich die schwierige Entwässerung derselben erklären zur Genüge die bei der Analyse gefundenen Differenzen.

Es ist bekannt, wie schwer es hält, Basen wie Anilin, Chinolin, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften diesen Oelen völlig ähnlich verhalten, gänzlich zu entwässern. Bei der Rectification von Chinolin z. B. bleibt der Quecksilberfaden des Thermometers, wenn man

ein über Kali aufgefangenes Destillat sogleich in den Fraktionskolben zurückgiebt und von neuem destillirt, jedesmal längere Zeit bei 100° C. stehen und steigt erst, nachdem alle Wasserdämpfe übergegangen sind, rapide bis auf 230° C.

Die vorliegende Untersuchung der beschriebenen Basen kann es wohl kaum mehr zweifelhaft erscheinen lassen, dass die von La Coste gegebene Erklärung, die Annahme eines Ammoniumhydroxydes unhaltbar ist.

Die Basen, welche zum Theil die Eigenschaften eines Ammoniumhydroxydes besitzen, zum Theil aber mit den sauerstofffreien Basen der Benzolreihe die grösste Aehnlichkeit zeigen, stehen offenbar in der Mitte zwischen diesen Verbindungen und repräsentiren eine ganz neue Klasse von Körpern, deren Struktur wahrscheinlich die von Herrn Prof. Claus gegebene ist.

Versuche zur Reindarstellung der Basen in grösseren Mengen wird Herr Prof. Claus fortsetzen lassen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Claus ausgeführt.

Möge es mir an dieser Stelle erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in so liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen!

Freiburg i. B., im März 1883.

Franz Tosse.